

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Oktober 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/097044 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/00**, 7/48,
C07C 69/33, 69/533, 69/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003234

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2005 (26.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 017 222.6 5. April 2004 (05.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH** [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ISSBERNER, Ulrich**
[DE/DE]; Uferstr. 25, 41569 Rommerskirchen (DE).
MITCHELL, Catherine [CH/DE]; Brunnerstr. 17,
40223 Düsseldorf (DE). **ANSMANN, Achim** [DE/DE];
Kirchberg 25, 40699 Erkrath (DE). **BRÜNING, Stefan**
[DE/US]; 32 East Springfield Avenue, Philadelphia, PA
19118 (US). **GONDEK, Helga** [DE/DE]; Nosthoffenstr.
36, 40589 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CIL,

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SENSORY WAX FOR COSMETIC AND/OR PHARMACEUTICAL FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: SENSORISCHE WACHSE FÜR KOSMETISCHE UND/ODER PHARMAZEUTISCHE FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to C6-C22 fatty acid esters of pentaerythritol, dipentaerythritol and/or tripentaerythritol, which contain less than 0.3 wt. % C17-fatty acids and have a melting point of at least 30 °C, to the use thereof in cosmetic compositions and to a method for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Anmeldung sind Ester von C6-C22-Fettsäuren des Pentaerythrits, des Dipentaerythrits und/oder des Tripentaerythrits, die weniger als 0.3 Gew.-% C17-Fettsäuren enthalten und einen Schmelzpunkt von wenigstens 30°C aufweisen, deren Verwendung in kosmetischen Zusammensetzungen und ein Verfahren zu deren Herstellung.



WO 2005/097044 A1

Sensorische Wachse für kosmetische und / oder pharmazeutische Formulierungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wachsartige Ester von Pentaerythrit oder Oligomeren des Pentaerythrits und ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen auf Basis dieser Ester und deren Verwendung als Hautpflegemittel.

Stand der Technik

Formulierungen auf Wachsbasis sind dem Fachmann seit langem bekannt. Diese werden u.a. für kosmetische und pharmazeutische Formulierungen verwendet, wie z.B. Suppositorien, verschiedene kosmetische Zusammensetzungen in Stiffform oder in Cremes und Lotionen, zur Beschichtung von Papieren und Textilien, etc. Dem Fachmann stehen hierfür zahlreiche wachsartigen Substanzen und Substanzgemische zur Verfügung. Hierzu gehören beispielsweise Glyceride und Fettalkohole, die sich entscheidend auf die Sensorik der Endformulierungen auswirken. So hinterlassen Glyceride ein oft öliges/fettiges Hautgefühl. Fettalkohole führen zu einer stärkeren weißen Rückstandsbildung, die von den Anwendern als sehr nachteilig empfunden wird. Um dieser weißen Rückstandsbildung entgegenzuwirken, werden häufig Silikonöle zugesetzt. Silikonöle werden außerdem eingesetzt, um die Klebrigkeit der Formulierungen zu reduzieren und um das Glätte- und Samtigkeitgefühl bei Anwendung auf der Haut zu verbessern. Aus toxikologischer und ökologischer Sicht haben einige Silikonöle jedoch Nachteile. Deswegen wird seit geraumer Zeit nach Ersatzstoffen für Silikonöle gesucht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wachsartige Substanzen und Zusammensetzungen auf Basis dieser Substanzen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den üblicherweise verwendeten Wachsen zusätzliche sensorische Vorteile aufweisen, die normalerweise durch Silikonöle erreicht werden. Derartige Wachse erlauben es, Kosmetika ohne Silikonöle zu formulieren, ohne dabei auf das typische sensorische Profil, das Silikonölen eigen ist, zu verzichten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich diese Eigenschaften durch spezielle Wachse auf Basis von Pentaerythrit oder dessen Oligomeren erreichen lassen, die nicht aus tierischen, sondern aus pflanzlichen Rohstoffquellen hergestellt werden.

Pentaerythritester sind seit langem auf dem Markt und werden u.a. als Emulgatoren in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Diese stammen aus tierischen Rohstoffquellen. Nur beispielhaft ist hier ein Produkt der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG zu nennen, das unter der Bezeichnung Loxiol® P 728 im Handel ist. Es weist ca. 2% Gew.-% C17-Fettsäuren auf und hat eine C16/C18-Verteilung von ca. 30:70 und entspricht damit anderen marktüblichen Produkten. Derartige Wachsester sind bezüglich Stabilität, Viskosität, makroskopischen/mikroskopischen Erscheinungsbild und bezüglich des sensorischen Profils der damit hergestellten kosmetischen Zusammensetzungen jedoch nicht völlig zufriedenstellend.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind daher Ester von C6-C22-Fettsäuren des Pentaerythrits und/oder des Dipentaerythrits, des Tripentaerythrits, die weniger als 0.3 Gew.-% C17-Fettsäureacylgruppen enthalten und einen Schmelzpunkt von wenigstens 30° C aufweisen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Ester in kosmetischen Zusammensetzungen ein sehr gutes sensorisches Eigenschaftsprofil aufweisen.

Die Ester können eine einzige Art von Fettsäure-Acygruppen aufweisen oder ein Gemisch verschiedener Fettsäure-Acygruppen, die Fettsäuren können verzweigt oder unverzweigt und/oder gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise werden für die Veresterung Fettsäuren mit einem hohen Gehalt an gesättigten unverzweigten Fettsäuren eingesetzt, insbesondere solche, die aus pflanzlichen Rohstoffquellen stammen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind C14-C24-Fettsäuren, insbesondere C14-C20-Fettsäuren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um Ester des Pentaerythrits mit einem Anteil an (a) 5 – 35 Gew.-% Monoester, (b) 20 – 50 Gew.-% Diester und (c) 25 – 50 Gew.-% Triester, und ggf. Tetraester. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (a) 10 – 25 Gew.-% Monoester, (b) 25 – 40 Gew.-% Diester und (c) 30 – 45 Gew.-% Triester, und ggf. Tetraester und ganz besonders bevorzugt (a) 12 – 19 Gew.-% Monoester, (b) 25 – 35 Gew.-% Diester, (c) 30 – 40 Gew.-% Triester und (d) 6 – 11 Gew.-% Tetraester.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Ester ist dadurch gekennzeichnet, dass man für die Veresterung ein Fettsäuregemisch enthaltend 40 – 50 Gew.-% C16-Fettsäure und 45 – 55 Gew.-% C18-Fettsäure einsetzt. Die Restmengen des Fettsäuregemisches sind kürzerkettige (\leq C14) und längerkettige ($>$ C18) Fettsäuren. Ester des Pentaerythrits und Dipentaerythrits mit einem C16/C18-

Fettsäure-Gewichtsverhältnis von ca. 0.7 – 0.9 sind bezüglich der sensorischen Eigenschaften überlegen. Erfindungsgemäß bevorzugt geeignet ist ein Ester des Pentaerythrits, der durch Umsetzung von Pentaerythrit mit einem Fettsäuregemisch enthaltend 42 – 48 Gew.-% C16-Fettsäure und 50 – 56 Gew.-% C18-Fettsäure (restliche Mengen: \leq C14-Fettsäuren und $>$ C18-Fettsäuren) erhalten wird und folgende Esterverteilung aufweist: 12 – 19 Gew.-% Monoester, (b) 25 – 35 Gew.-% Diester, (c) 30 – 40 Gew.-% Triester und (d) 6 – 11 Gew.-% Tetraester. Üblicherweise werden pro Mol Pentaerythrit 1.8 – 2.2 Mol des Fettsäuregemisches, vorzugsweise 1.9 – 2.1 Mol, für die Veresterung eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von C16/C18-Fettsäure-Pentaerythritestern, wobei man pro 1 Mol Pentaerythrit 1.8 – 2.2 Mol, vorzugsweise 1.9 – 2.1 Mol, eines Fettsäuregemisches enthaltend 40 – 50 Gew.-% C16-Fettsäure und 45 – 55 Gew.-% C18-Fettsäure oder ein Rohstoffgemisch mit entsprechender Fettsäureverteilung einsetzt und (a) die Veresterung bei Temperaturen im Bereich von 180°C bis 250°C unter Schutzgasatmosphäre, und ohne Lösungsmittel durchführt, (b) das entstehende Wasser abdestilliert, (c) das erhaltene Reaktionsgemisch im Vakuum solange nachrührt, bis eine Säurezahl von <1 und eine OH-Zahl von 145 – 158 erreicht ist, (d) nicht abreagiertes Pentaerythrit abfiltriert und (e) ggf. eine Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid durchführt. Dem Fachmann sind die Methoden zur Kontrolle und Einstellung der Säurezahl und der OH-Zahl hinlänglich bekannt, so dass an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden muss.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Ester als Konsistenzgeber.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Kosmetische und pharmazeutische Zusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Ester als Bestandteile enthalten, sind im Vergleich zu ähnlichen Zusammensetzungen des Standes der Technik bezüglich Stabilität, Viskosität, makroskopischen/mikroskopischen Erscheinungsbild und/oder bezüglich des sensorischen Profils überlegen. Sie sind leicht verteilbar, ziehen gut auf die Haut auf, hinterlassen ein relativ geringes öliges, klebriges oder fettendes, sondern vielmehr samtiges und glattes Hautgefühl.

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung sind daher kosmetische und/oder pharmazeutische Zusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Ester enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 – 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Erfindungsgemäß bevorzugt geeignet sind Zusammensetzungen, die Ester des Pentaerythrits enthalten, die durch Umsetzung von

Pentaerythrit mit einem Fettsäuregemisch enthaltend 42 – 48 Gew.-% C16-Fettsäure und 50 – 56 Gew.-% C18-Fettsäure (restliche Mengen: \leq C14-Fettsäuren und $>$ C18-Fettsäuren) erhalten werden und folgende Esterverteilung aufweisen: 12 – 19 Gew.-% Monoester, (b) 25 – 35 Gew.-% Diester, (c) 30 – 40 Gew.-% Triester und (d) 6 – 11 Gew.-% Tetraester. Diese Zusammensetzungen haben ein besonders gutes Eigenschaftsprofil hinsichtlich Stabilität, Viskosität, makroskopischen/ mikroskopischen Erscheinungsbild und bezüglich Sensorik. Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist frei von Siliconölen. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Körperpflege.

Weitere Wachskomponenten

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung enthält wenigstens eine weitere Wachskomponente. Unter dem Begriff Wachs werden üblicherweise alle natürlichen oder künstlich gewonnenen Stoffe und Stoffgemische mit folgenden Eigenschaften verstanden: sie sind von fester bis brüchig harter Konsistenz, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis trüb und schmelzen oberhalb von 30°C ohne Zersetzung. Sie sind schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes niedrigviskos und nicht fadenziehend und zeigen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit. Erfindungsgemäß einsetzbar ist eine Wachskomponente oder ein Gemisch von Wachskomponenten, die bei 30°C oder darüber schmelzen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Gesamtmenge von 0,1 – 15 Gew.-% enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Gehalt der zusätzlichen Wachskomponente(n) bei 0,1 – 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise 0,5 – 5 Gew.-% und insbesondere 1 – 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Als Wachse können erfindungsgemäß auch Fette und fettähnliche Substanzen mit wachsartiger Konsistenz eingesetzt werden, solange sie den geforderten Schmelzpunkt haben. Hierzu gehören u.a. Fette (Triglyceride), Mono- und Diglyceride, natürliche und synthetische Wachse, Fett- und Wachsalkohole, Fettsäuren, Ester von Fettalkoholen und Fettsäuren sowie Fettsäureamide oder beliebige Gemische dieser Substanzen.

Unter **Fetten** versteht man Triacylglycerine, also die Dreifachester von Fettsäuren mit Glycerin. Bevorzugt enthalten sie gesättigte, unverzweigte und unsubstituierte Fettsäurereste. Hierbei kann es sich auch um Mischester, also um Dreifachester aus Glycerin mit verschiedenen Fettsäuren handeln. Erfindungsgemäß einsetzbar und als Konsistenzgeber besonders gut geeignet sind sogenannte

gehärtete Fette und Öle, die durch Partialhydrierung gewonnen werden. Pflanzliche gehärtete Fette und Öle sind bevorzugt, z. B. gehärtetes Rizinusöl, Erdnußöl, Sojaöl, Rapsöl, Rübsamenöl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl, Palmkernöl, Leinöl, Mandelöl, Maisöl, Olivenöl, Sesamöl, Kakaobutter und Kokosfett.

Geeignet sind u.a. die Dreifachester von Glycerin mit C_{12} - C_{60} -Fettsäuren und insbesondere C_{12} - C_{36} -Fettsäuren. Hierzu zählt gehärtetes Rizinusöl, ein Dreifachester aus Glycerin und einer Hydroxystearinsäure, der beispielsweise unter der Bezeichnung Cutina[®] HR im Handel ist. Ebenso geeignet sind Glycerintristearat, Glycerintribehenat (z. B. Syncrowax[®] HRC), Glycerintripalmitat oder die unter der Bezeichnung Syncrowax[®] HGLC bekannten Triglycerid-Gemische, mit der Vorgabe, daß der Schmelzpunkt der Wachskomponente bzw. des Gemisches bei 30 °C oder darüber liegt.

Als Wachskomponenten sind erfindungsgemäß insbesondere Mono- und Diglyceride bzw. Mischungen dieser **Partialglyceride** einsetzbar. Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Glyceridgemischen zählen die von der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG vermarkteten Produkte Novata[®] AB und Novata[®] B (Gemisch aus C_{12} - C_{18} -Mono-, Di- und Triglyceriden) sowie Cutina[®] MD oder Cutina[®] GMS (Glycerylstearat). Erfindungsgemäß besonders gut geeignet sind C_{12} - C_{24} -Partialglyceride als weitere Wachskomponente.

Mischester sowie Mischungen aus Mono-, Di- und Triglyceriden sind erfindungsgemäß bevorzugt geeignet, da sie eine geringere Neigung zur Kristallisation zeigen und somit die Performance der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verbessern. Sie sind darüber hinaus wesentlich besser mit Ölen verschiedenster Polarität kompatibel.

Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren **Fettalkoholen** zählen die C_{12} - C_{50} -Fettalkohole. Erfindungsgemäß bevorzugt geeignet als weitere Wachskomponente sind C_{12} - C_{24} -Fettalkohole, die auch in Kombination mit den C_{12} - C_{24} Partialglyceriden einsetzbar sind. Die Fettalkohole können aus natürlichen Fetten, Ölen und Wachsen gewonnen werden, wie beispielsweise Myristylalkohol, 1-Pentadecanol, Cetylalkohol, 1-Heptadecanol, Stearylalkohol, 1-Nonadecanol, Arachidylalkohol, 1-Heneicosanol, Behenylalkohol, Brassidylalkohol, Lignocerylalkohol, Cerylalkohol oder Myricylalkohol. Erfindungsgemäß bevorzugt sind gesättigte unverzweigte Fettalkohole. Aber auch ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole können erfindungsgemäß als Wachskomponente verwendet werden, solange sie den geforderten Schmelzpunkt aufweisen. Erfindungsgemäß einsetzbar sind auch

Fettalkoholschnitte, wie sie bei der Reduktion natürlich vorkommender Fette und Öle wie z. B. Rindertalg, Erdnußöl, Rüßöl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmkernöl, Leinöl, Rizinusöl, Maisöl, Rapsöl, Sesamöl, Kakaobutter und Kokosfett anfallen. Es können aber auch synthetische Alkohole, z. B. die linearen, geradzahigen Fettalkohole der Ziegler-Synthese (Alfole[®]) oder die teilweise verzweigten Alkohole aus der Oxosynthese (Dobanole[®]) verwendet werden. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt geeignet sind C₁₄-C₂₂-Fettalkohole, die beispielsweise von der Cognis Deutschland GmbH unter der Bezeichnung Lanette[®] 16 (C₁₆-Alkohol), Lanette[®] 14 (C₁₄-Alkohol), Lanette[®] O (C₁₆/C₁₈-Alkohol) und Lanette[®] 22 (C₁₈/C₂₂-Alkohol) vermarktet werden. Fettalkohole verleihen den Zusammensetzungen ein trockeneres Hautgefühl als Triglyceride und sind daher gegenüber letzteren bevorzugt.

Als Wachskomponenten können auch C₁₄-C₄₀-**Fettsäuren** oder deren Gemische eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Nonadecan-, Arachin-, Behen-, Lignocerin-, Cerotin-, Melissin-, Eruca- und Elaeostearinsäure sowie substituierte Fettsäuren, wie z. B. 12-Hydroxystearinsäure, und die Amide oder Monoethanolamide der Fettsäuren, wobei diese Aufzählung beispielhaften und keinen beschränkenden Charakter hat.

Erfindungsgemäß verwendbar sind beispielsweise **natürliche pflanzliche Wachse**, wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie Orangenwachse, Zitronenwachse, Grapefruitwachs, Lorbeerwachs (=Bayberrywax) und **tierische Wachse**, wie z. B. Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Wollwachs und Bürzelfett. Im Sinne der Erfindung kann es vorteilhaft sein, hydrierte oder gehärtete Wachse einzusetzen. Zu den erfindungsgemäß verwendbaren natürlichen Wachsen zählen auch die **Mineralwachse**, wie z. B. Ceresin und Ozokerit oder die petrochemischen Wachse, wie z. B. Petrolatum, Paraffinwachse und Mikrowachse. Als Wachskomponente sind auch **chemisch modifizierte Wachse**, insbesondere die Hartwachse, wie z. B. Montanesterwachse, Sasolwachse und hydrierte Jojobawachse einsetzbar. Zu den **synthetischen Wachsen**, die erfindungsgemäß einsetzbar sind, zählen beispielsweise wachsartige Polyalkylenwachse und Polyethylen-glycolwachse. Pflanzliche Wachse sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die weitere Wachskomponente kann ebenso gewählt werden aus der Gruppe der **Wachsester** aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren (z. B. 12-Hydroxystearinsäure) und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen, sowie ferner aus der Gruppe der Lactide langkettiger Hydroxycarbonsäuren. Beispiel solcher Ester sind die C₁₆-C₄₀-Alkylstearate, C₂₀-C₄₀-Alkylstearate (z. B. Kesterwachs® K82H), C₂₀-C₄₀-Dialkylester von Dimersäuren, C₁₈-C₃₈-Alkylhydroxystearoylstearate oder C₂₀-C₄₀-Alkylerucate. Ferner sind C₃₀-C₅₀-Alkylbienenwachs, Tristearylcitrat, Triisostearylcitrat, Stearylheptanoat, Stearyl-octanoat, Trilaurylcitrat, Ethylenglycoldipalmitat, Ethylenglycoldistearat, Ethylenglykoldi(12-hydroxystearat), Stearylstearat, Palmitylstearat, Stearylbehenat, Cetearylbehenat und Behenylbehenat einsetzbar.

Ölkörper

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzungen zusätzlich wenigstens eine bei 25 °C flüssige Ölkomponente oder ein beliebiges Gemisch solcher Ölkomponenten. Die Ölkomponente(n) ist vorzugsweise in einer Menge von 1 – 25 Gew.-%, insbesondere 1 - 15 Gew.-% und ganz bevorzugt 5 – 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthalten.

Als Ölkörper sind beispielsweise die nachstehend genannten Verbindungsklassen geeignet, soweit diese bei 25 °C flüssig sind. Hierzu zählen u.a. Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen in Frage, Ester von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol. Beispielfhaft seien genannt Hexyllaurat, Myristylisostearat, Myristyleat, Cetylisostearat, Cetylaleat, Stearylisostearat, Stearylleat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearylleat, Oleylmyristat, Oleylisostearat, Oleylleat, Oleylerucat, Erucylisostearat, Erucyleat, Cococaprylat/caprat. Weitere geeignete Ester sind z.B. Ester von C₁₈-C₃₈-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen und/oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride oder Triglyceridmischungen, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen

und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare Dialkylcarbonate, Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie z. B. Di-n-octyl Ether (Cetiol® OE) oder Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Kohlenwasserstoffe wie Paraffin- oder Mineralöle, Oligo- oder Polyalphaolefine.

Dialkylether, Dialkylcarbonate, Triglycerid-Mischungen und Ester aus C₈-C₂₄-Fettsäuren und C₈-C₂₄ Fettalkoholen bzw. ein Gemisch dieser Substanzen sind erfindungsgemäß als Ölkörper besonders gut geeignet. Die Dialkylcarbonate und Dialkylether können symmetrisch oder unsymmetrisch, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein und lassen sich nach Reaktionen, die aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt sind, herstellen. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, ein Gemisch aus Ölkörpern einzusetzen, das Ester, Dialkylether und Triglyceride enthält und frei von Silikonölen ist.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind u.a. auch Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise mit einer Kettenlänge 8 bis 40 C-Atomen aus. Sie können verzweigt oder unverzweigt sein, gesättigt oder ungesättigt. Unter diesen sind verzweigte, gesättigte C₈-C₄₀-Alkane bevorzugt. Es können sowohl Reinsubstanzen eingesetzt werden als auch Substanzgemische. Üblicherweise handelt es sich um Substanzgemische verschiedener isomerer Verbindungen. Zusammensetzungen, die Alkane mit 10 bis 30, vorzugsweise 12 bis 20, und besonders bevorzugt 16 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, sind besonders geeignet, und unter diesen ein Gemisch aus Alkanen, welches wenigstens 10 Gew.-% verzweigte Alkane bezogen auf die Gesamtmenge der Alkane enthält. Vorzugsweise handelt es sich um verzweigte, gesättigte Alkane. Besonders gut geeignet sind Gemische aus Alkanen ist, welche mehr als 1 Gew.-% 5,8-Diethyldodecan und/oder mehr als 1 Gew.-% Didecen enthalten.

Oberflächenaktive Substanzen

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthält zusätzlich wenigstens einen nichtionischen grenzflächenaktiven Stoff. Dieser trägt zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Formulierungen bei. Der Gehalt des nichtionischen oberflächenaktiven Stoffs hängt

von der Art der Formulierung ab, übersteigt aber üblicherweise 10 Gew.-% nicht. Der bevorzugte Gehalt liegt zwischen 0,5 – 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 – 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 – 3 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Typische Beispiele für **nichtionische grenzflächenaktive Stoffe** sind Fettalkoholpolyglycolether, Polyglycerinester, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamid-polyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Mono-/Di-/Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate - gegebenenfalls partiell oxidiert, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der nichtionische grenzflächenaktive Stoff ausgewählt aus der Gruppe der Alk(en)yloligoglykoside.

Alk(en)yloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



in der R¹ für einen Alk(en)ylrest, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die **EP0301298 A1** und **WO 90/03977 A** verwiesen.

Die Alk(en)yloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alk(en)yloligoglykoside sind somit Alk(en)yloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alk(en)yloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alk(en)yloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alk(en)yloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Alkyloligoglykoside verwendet, in denen sich der Rest R¹ von primären Alkoholen mit 8 bis 24

Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 24 und besonders bevorzugt 16 bis 18 Kohlenstoffatomen ableitet. Es können auch technische Gemische der Alkohole eingesetzt werden.

Als oberflächenaktive Stoffe können auch anionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside/Emulgatoren oder ein Gemisch dieser Tenside/Emulgatoren in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein.

Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammmoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten auf diesem Gebiet verwiesen. Typische Beispiele für besonders geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäure-glucamide, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Eine weitere bevorzugte Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an folgenden Komponenten aufweist: (a) 0,1 -10 Gew.-% wenigstens einer Wachskomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, (b) 1 - 25 Gew.-% wenigstens einer bei 25 °C flüssigen Ölkompente, (c) 0,1 – 5 Gew.-% eines C12–C24-Fettalkohols oder C12-C24-Partialglycerids oder eines beliebigen Gemisches davon, (d) 0,5 – 10 Gew.-% eines C8 – C24-Alkyloligoglucosids und (e) Wasser. Besonders

bevorzugt ist eine Zusammensetzung mit folgendem Gehalt: (a) 0,5 - 5 Gew.-% wenigstens einer Wachskomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, (b) 5 - 15 Gew.-% wenigstens einer bei 20 °C flüssigen Ölkomponeute, (c) 1 - 5 Gew.-% eines C12-C24-Fettalkohols oder C12-C24-Partialglycerids oder eines beliebigen Gemisches davon, (d) 0,5 - 5 Gew.-% eines C12 - C24-Alkyloligoglucosids und (e) bis zu 90 Gew.-% Wasser. Ester des Pentaerythrits, die durch Umsetzung von Pentaerythrit mit einem Fettsäuregemisch enthaltend 42 - 48 Gew.-% C16-Fettsäure und 50 - 56 Gew.-% C18-Fettsäure (restliche Mengen: \leq C14-Fettsäuren und $>$ C18-Fettsäuren) erhalten werden und 12 - 19 Gew.-% Monoester, (b) 25 - 35 Gew.-% Diester, (c) 30 - 40 Gew.-% Triester und (d) 6 - 11 Gew.-% Tetraester aufweisen, sind als Wachskomponente (a) erfindungsgemäß bevorzugt.

Hydrotrope

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung enthält zusätzlich wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Hydrotrope. Diese dienen der Verbesserung des Fließverhaltens und Sensorik. Hierfür können beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Erfindungsgemäß bevorzugt ist Glycerin. Der Gehalt des Hydrotrops liegt zwischen 0,1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 5 Gew.-% und insbesondere 1 - 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Weitere fakultative Hilfs- und Zusatzstoffe

Je nach Applikationszweck enthalten die kosmetischen Formulierungen eine Reihe weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe wie beispielsweise Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe etc., die nachstehend exemplarisch aufgelistet sind. Die Mengen der jeweiligen Zusätze richten sich nach der beabsichtigten Verwendung.

Als **Verdickungsmittel** eignen sich beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Bentonite wie z. B. Bentone® Gel VS-5PC (Rheox).

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden, z.B. Kombinationen aus den Derivaten des Benzoylmethans, z. B. 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789) und 2-Cyano-3,3-phenylzimsäure-2-ethyl-hexylester (Octocrylene) sowie Estern der Zimsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester und/oder 4-Methoxyzimsäurepropylester und/oder 4-Methoxyzimsäureisoamylester. Häufig werden derartige Kombinationen mit wasserlöslichen Filtern wie z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze kombiniert.

Neben den genannten löslichen Stoffen kommen auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt.

Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonucleinsäure und deren Fragmentierungsprodukte, β -Glucane, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte, wie z. B. Prunusextrakt, Bambaranussextrakt und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Desodorierende Wirkstoffe wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend eignen sich als deosodorierende Wirkstoffe u.a. keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker.

Als **Insekten-Repellentien** kommen beispielsweise N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)-propionsäureethylester), welches unter der Bezeichnung Insect Repellent® 3535 von der Merck KGaA vertrieben wird, sowie Butylacetylaminopropionate in Frage.

Als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhibitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Ferulasäure, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die unter der Bezeichnung Surfacine® bekannten Silberkomplexe und die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen, Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe, wie beispielsweise Zibet und Castoreum sowie synthetische Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe in Frage.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden. Beispiele sind Kochenillerot A (C.I. 16255), Patentblau V (C.I.42051), Indigotin (C.I.73015), Chlorophyllin (C.I.75810), Chinolingelb (C.I.47005), Titandioxid (C.I.77891), Indanthrenblau RS (C.I. 69800) und Krapplack (C.I.58000). Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Beispiele

Die angegebenen Mengen beziehen sich auf Gew.-% der handelsüblichen Substanz in der Gesamtzusammensetzung. V1 ist ein Vergleichsbeispiel.

Handelsname (INCI)	V1	1
Emulgade® PL 68/50 (Cetearyl Glucosid (und) Cetearylalkohol)	2,7	2,7
Pentaerythrit-C18-ester ¹⁾	1,6	
Pentaerythrit-C16/18-ester ²⁾		1,6
Cetiol® J600 (Oleyl Erucat)	3,0	3,0
Myritol® 312 (Caprylic/Capric Triglycerid)	4,0	4,0
Cetiol® V (Decyl Oleat)	2,0	2,0
Cetiol® OE (Dicaprylyl Ether)	2,0	2,0
Wacker® AK 350 (Dimethicone)	0,5	0,5
Glycerin	3,0	3,0
Wasser, Konservierungsmittel q.s.	ad 100	
Kaliumhydroxid	pH 7,0	
Viskositätsdaten³⁾ bei 20 °C [Pa s]		
nach Vorbereitung	12,4	12,4
nach 1 Woche	11,2	9,2
nach 2 Wochen	10,0	7,6
nach 4 Wochen	8,0	8,4
nach 8 Wochen	6,4	8,0
nach 12 Wochen	2,0	8,0
Phasenstabilität⁴⁾ bei -5°C/20 °C /40°C		
nach 1 Woche	1/1/1	1/1/1
nach 2 Wochen	1/1/1	1/1/1
nach 4 Wochen	1/2/2	1/1/1
nach 8 Wochen	5/2/3	1/1/1
nach 12 Wochen	5/5/5	1/1/1
Makroskopische^{5)/} Mikroskopische⁶⁾Erscheinung bei 20 °C		
nach Vorbereitung	1 / 2	1 / 2
nach 1 Woche	1 / 2	1 / 2
nach 2 Wochen	2 / 3	1 / 2
nach 4 Wochen	3 / 3	1 / 2
nach 8 Wochen	4 / 3	1 / 2
nach 12 Wochen	4 / 4	1 / 2
Sensorische Bewertung ⁷⁾		
nach Vorbereitung	1	1
nach 12 Wochen	3(stumpf)	1

- 1) Ester des Pentaerythrits, der >90 Gew.-% C18-Fettsäure aufweist.
- 2) Ester des Pentaerythrits, der durch Umsetzung von 1 Mol Pentaerythrit mit ca. 2 Mol eines Fettsäuregemisches aus 42 – 48 Gew.-% C16-Fettsäure und 50 – 56 Gew.-% C18-Fettsäure (restliche Mengen: \leq C14-Fettsäuren und $>$ C18-Fettsäuren) erhalten wird und folgende Esterverteilung aufweist: 12 – 19 Gew.-% Monoester, (b) 25 – 35 Gew.-% Diester, (c) 30 – 40 Gew.-% Triester und (d) 6 – 11 Gew.-% Tetraester und weniger als 0,3 Gew.-% C17-Fettsäureacylgruppen enthält.
- 3) Viskositätsmessungen: Brookfield RVF, Spindel 5, 10 Umdrehungen pro Minute, 23°C.
- 4) Bewertungskriterien für die visuelle Phasenstabilität: 1 = stabil; 2 = geringe Separation; 3 = Separation; 4 = deutliche Separation; 5 = Trennung.
- 5) Bewertungskriterien zum visuellen makroskopischen Erscheinungsbild: 1 = glatt und glänzend; 2 = glatt und matt; 3 = matt; 3 = grobe Struktur; 4 = sichtbare Rekristallisate
Die Bewertung der Formulierungen erfolgte nach Temperieren auf RT.
- 6) Bewertungskriterien zum mikroskopischen Erscheinungsbild: 1 = durchschnittliche Teilchengröße $\leq 1\mu\text{m}$; 2 = durchschnittliche Teilchengröße 1 - 4 μm ; 3 = durchschnittliche Teilchengröße 4 - 13 μm ; 4 = durchschnittliche Teilchengröße 13 - 20 μm ; 5 = durchschnittliche Teilchengröße 20 - 50 μm .
Die Partikelgröße der Testemulsion wurde visuell mit der Partikelgröße von Standardemulsionen verglichen. Zur Bestimmung der Partikelgröße der Standardemulsionen wird mittels Laserbeugung ein Beugungsmuster ermittelt. Aus den Lichtintensitäten dieser Beugungsmuster wird dann mittels der Fraunhofer-Theorie die Teilchengrößenverteilung errechnet (Sympatec Helos).
- 7) Sensorische Bewertungskriterien
Testgruppe: 10 erfahrene und geschulte Freiwillige; 1 = sehr hohe Akzeptanz; 2 = durchschnittliche Akzeptanz; 3 = nicht akzeptabel

10 μl der o.g. Zusammensetzungen, die vorher auf 20 °C gebracht wurden, wurden mittels einer Mikropipette auf die unbehaarte Seite der Unterarme der Probanden appliziert und mit den Fingern der Hände der kontralateralen Seite eingerieben. Die Beurteilung der Sensorik erfolgte während und nach der Absorption. Der Sensorik-Test wurde an 10 Probanden durchgeführt, wie in dem Buch „Cosmetic Lipids and the Skin Barrier“ (Marcel Dekker Verlag New York, 2002, Ed. Thomas Förster, S. 319-352) beschrieben.

Tabelle 2

Die angegebenen Mengen beziehen sich auf Gew.-% der handelsüblichen Substanz in der Gesamtzusammensetzung. V2 bis V4 sind Vergleichsbeispiele.

Handelsname (INCI)	V2	V3	V4	2	3
Emulgade® PL 68/50 (Cetearyl Glucosid, Cetearylalkohol)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Pentaerythrityl Distearat ¹⁾				1,6	1,6
Lanette® O (Cetearylalkohol)	1,6	1,6			
Cutina® GMS-V (Glyceryl Monostearat)			1,6		
Cetiol® J600 (Oleylerucat)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Myritol® 312 (Caprylic/Capric Triglycerid)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Cetiol® V (Decyl Oleat)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cetiol® OE (Dicaprylyl Ether)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Wacker-Silikonöl AK® 350 (Dimethicon)	0,5		0,5	0,5	
Glycerin	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Sensorische Beurteilung²⁾					
Verteilbarkeit	0	0	0	+	++
Weißer Rückstandbildung	+	0	++	++	+
Absorption	-	-	+	++	++
Klebrigkeit	0	0	+	+	+
Glätte	0	-	0	++	++
Weichheit	-	-	+	++	++
Akzeptanz	-	-	+	+	++

- 1) Ester des Pentaerythrits, der durch Umsetzung von 1 Mol Pentaerythrit mit ca. 2 Mol eines Fettsäuregemisches aus 42 – 48 Gew.-% C16-Fettsäure und 50 – 56 Gew.-% C18-Fettsäure (restliche Mengen: ≤ C14-Fettsäuren und > C18-Fettsäuren) erhalten wird und folgende Esterverteilung aufweist: 12 – 19 Gew.-% Monoester, (b) 25 – 35 Gew.-% Diester, (c) 30 – 40 Gew.-% Triester und (d) 6 – 11 Gew.-% Tetraester und weniger als 0,3 Gew.-% C17-Fettsäureacylgruppen enthält.

Sensorische Bewertungskriterien im Vergleich zu Formulierung V2 – V4.

Test Gruppe: 10 erfahrene und ausgebildete Freiwillige; ++ = hervorragend; + = sehr gut; 0 = gut; – = mittelmäßig; – – = schlecht; Vorgehensweise wie unter Punkt 7) bei Tabelle 1 beschrieben.

Patentansprüche

1. Ester von C6-C22-Fettsäuren des Pentaerythrits, des Dipentaerythrits und/oder des Tripentaerythrits, die weniger als 0.3 Gew.-% C17-Fettsäureacylgruppen enthalten und einen Schmelzpunkt von wenigstens 30° C aufweisen.
2. Ester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Ester des Pentaerythrits mit einem Anteil an (a) 5 – 35 Gew.-% Monoester, (b) 20 – 50 Gew.-% Diester und (c) 25 – 50 Gew.-% Triester, und ggf. Tetraester handelt.
3. Ester gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Veresterung ein Fettsäuregemisch enthaltend 40 – 50 Gew.-% C16-Fettsäure und 45 – 55 Gew.-% C18-Fettsäure eingesetzt.
4. Ester gemäß wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie (a) 10 – 25 Gew.-% Monoester, (b) 25 – 40 Gew.-% Diester und (c) 30 – 45 Gew.-% Triester Triester, und ggf. Tetraester, vorzugsweise (a) 12 – 19 Gew.-% Monoester, (b) 25 – 35 Gew.-% Diester, (c) 30 – 40 Gew.-% Triester und (d) 6 – 11 Gew.-% Tetraester, enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung von C16/C18-Fettsäure-Pentaerythritestern gemäß wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei man pro 1 Mol Pentaerythrit 1.8 – 2.2 Mol eines Fettsäuregemisches enthaltend 40 – 50 Gew.-% C16-Fettsäure und 45 – 55 Gew.-% C18-Fettsäure oder ein Rohstoffgemisch mit entsprechender Fettsäureverteilung einsetzt und (a) die Veresterung bei Temperaturen im Bereich von 180°C bis 250°C unter Schutzgasatmosphäre, und ohne Lösungsmittel durchführt, (b) das entstehende Wasser abdestilliert, (c) das erhaltene Reaktionsgemisch im Vakuum solange nachrührt, bis eine Säurezahl von <1 und eine OH-Zahl von 145 – 158 erreicht ist, (d) nicht abreagiertes Pentaerythrit abfiltriert und (e) ggf. eine Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid durchführt.
6. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zusammensetzung enthaltend Ester gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4.

7. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei von Siliconölen ist.
8. Kosmetische Zusammensetzung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ester oder das Gemisch von Estern gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 in einer Menge von 0,1 – 20 Gew.-% enthalten ist.
9. Kosmetische Zusammensetzungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich wenigstens eine weitere Wachskomponente enthalten ist.
10. Kosmetische Zusammensetzungen gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weitere Wachskomponente ausgewählt ist aus der Gruppe der C12-C24-Fettalkohole und/oder der C12-C24-Partialglyceride.
11. Kosmetische Zusammensetzungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich wenigstens ein nichtionischer grenzflächenaktiver Stoff enthalten ist.
12. Kosmetische Zusammensetzungen gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der nichtionische grenzflächenaktive Stoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Alk(en)yloligoglycoside.
13. Kosmetische Zusammensetzungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich wenigstens eine bei 25°C und flüssige Ölkompone nte enthalten ist.
14. Kosmetische Zusammensetzungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie wenigstens
 - (a) 0,1 -10 Gew.-% wenigstens einer Wachskomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,
 - (b) 1 - 25 Gew.-% wenigstens einer bei 25 °C flüssigen Ölkompone nte,
 - (c) 0,1 – 5 Gew.-% eines C12 – C24-Fettalkohols oder C12-C24-Partialglycerids oder eines beliebigen Gemisches davon
 - (d) 0,5 – 10 Gew.-% eines C12 – C24-Alkyloligoglucosids und

(e) Wasser
enthält.

15. Verwendung von Estern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Konsistenzgeber.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2005/003234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/00 A61K7/48 C07C69/33 C07C69/533 C07C69/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BREUSCH, F.L. ET AL.: "Darstellung der di-, tri- und tetra-homologen Reihen der Methan-methylol-fettsäureester (XIV. Mitteil. über isomere und homologe Reihen)" CHEM. BER., vol. 88, no. 10, 1955, pages 1511-1519, XP009051613 page 1518 - page 1519; table	1
X	US 4 290 337 A (KUWATA ET AL) 22 September 1981 (1981-09-22) example 1; table ----- -/-	1,2,4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2005

Date of mailing of the international search report

18/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/003234

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 113 635 A (SAKURAI ET AL) 12 September 1978 (1978-09-12) column 5; example C; table I column 6; example 3 column 7; example 6 -----	1,2,4
X	US 4 332 702 A (LINDNER ET AL) 1 June 1982 (1982-06-01) claims 1,3-5,7; example 1 -----	1
X	EP 0 179 416 A (PLOUGH, INC) 30 April 1986 (1986-04-30) claims; examples -----	1,6-15
Y		1-15
X	WO 99/62468 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 9 December 1999 (1999-12-09) claim 2; examples -----	1,6,8-15
Y		1-15
X	EP 0 163 806 A (MIRANOL CHEMICAL COMPANY, INC) 11 December 1985 (1985-12-11) claims; examples -----	1,6-11, 13,15
Y		1-15
X	US 3 976 789 A (TOMITA ET AL) 24 August 1976 (1976-08-24) Spalten 2-3, Synthesebeispiel 2 column 7; claims; example 1; tables I,II,III -----	1,6-11, 13,15
Y		1-15
X	US 5 741 919 A (O'LENICK, JR. ET AL) 21 April 1998 (1998-04-21) column 2, last paragraph; claims 1,2,4; examples -----	1,6
Y		1-15
X	EP 1 290 999 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12 March 2003 (2003-03-12) pages 40-42; examples 1,4,6-9 -----	1,6-11, 13,15
Y		1-15
X	EP 1 216 685 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER COMPANIES, INC) 26 June 2002 (2002-06-26) pages 14-19; examples 1,6-9 claims 14,25 -----	1,6, 8-11,13, 15
Y		1-15
X	WO 03/028690 A (BEIERSDORF AG) 10 April 2003 (2003-04-10) pages 139-140; examples 93,94,96 -----	1,6-11, 13,15
Y		1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003234

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4290337	A	22-09-1981	NONE	
US 4113635	A	12-09-1978	JP 1023986 C JP 48067141 A JP 54000866 B	28-11-1980 13-09-1973 17-01-1979
US 4332702	A	01-06-1982	NONE	
EP 0179416	A	30-04-1986	AU 4886985 A CA 1259263 A1 EP 0179416 A2 JP 1933454 C JP 6062382 B JP 61100513 A ZA 8508042 A	01-05-1986 12-09-1989 30-04-1986 26-05-1995 17-08-1994 19-05-1986 28-05-1986
WO 9962468	A	09-12-1999	WO 9962468 A1 AU 8139598 A BR 9815885 A EP 1087745 A1 JP 2000515562 T	09-12-1999 20-12-1999 20-02-2001 04-04-2001 21-11-2000
EP 0163806	A	11-12-1985	DE 3579369 D1 EP 0163806 A1 JP 60239440 A	04-10-1990 11-12-1985 28-11-1985
US 3976789	A	24-08-1976	NONE	
US 5741919	A	21-04-1998	US 5646321 A US 5741916 A US 5736571 A US 5760260 A US 5770751 A US 5917070 A US 5741915 A US 5780643 A US 5817846 A US 5834516 A US 5834517 A US 5786388 A	08-07-1997 21-04-1998 07-04-1998 02-06-1998 23-06-1998 29-06-1999 21-04-1998 14-07-1998 06-10-1998 10-11-1998 10-11-1998 28-07-1998
EP 1290999	A	12-03-2003	DE 10143960 A1 CN 1406574 A EP 1290999 A2 JP 2003095851 A US 2003118621 A1	27-03-2003 02-04-2003 12-03-2003 03-04-2003 26-06-2003
EP 1216685	A	26-06-2002	US 2002035046 A1 AU 9735901 A CA 2365818 A1 CN 1366874 A EP 1216685 A2 JP 2002322045 A	21-03-2002 27-06-2002 21-06-2002 04-09-2002 26-06-2002 08-11-2002
WO 03028690	A	10-04-2003	DE 10148314 A1 DE 10148301 A1 DE 10148302 A1 DE 10148313 A1	10-04-2003 17-04-2003 17-04-2003 10-04-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03028690	A	DE 10150619 A1	24-04-2003
		DE 10155960 A1	22-05-2003
		WO 03028690 A1	10-04-2003
		EP 1434562 A1	07-07-2004
		JP 2005508919 T	07-04-2005
		US 2004258721 A1	23-12-2004
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003234

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/00 A61K7/48 C07C69/33 C07C69/533 C07C69/56		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	BREUSCH, F.L. ET AL.: "Darstellung der di-, tri- und tetra-homologen Reihen der Methan-methylo1-fettsäureester (XIV. Mitteil. über isomere und homologe Reihen)" CHEM. BER., Bd. 88, Nr. 10, 1955, Seiten 1511-1519, XP009051613 Seite 1518 - Seite 1519; Tabelle	1
X	US 4 290 337 A (KUWATA ET AL) 22. September 1981 (1981-09-22) Beispiel 1; Tabelle	1,2,4
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. August 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18/08/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kiernan, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003234

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 113 635 A (SAKURAI ET AL) 12. September 1978 (1978-09-12) Spalte 5; Beispiel C; Tabelle I Spalte 6; Beispiel 3 Spalte 7; Beispiel 6 -----	1,2,4
X	US 4 332 702 A (LINDNER ET AL) 1. Juni 1982 (1982-06-01) Ansprüche 1,3-5,7; Beispiel 1 -----	1
X	EP 0 179 416 A (PLOUGH, INC) 30. April 1986 (1986-04-30) -----	1,6-15
Y	Ansprüche; Beispiele -----	1-15
X	WO 99/62468 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) -----	1,6,8-15
Y	Anspruch 2; Beispiele -----	1-15
X	EP 0 163 806 A (MIRANOL CHEMICAL COMPANY, INC) 11. Dezember 1985 (1985-12-11) -----	1,6-11, 13,15
Y	Ansprüche; Beispiele -----	1-15
X	US 3 976 789 A (TOMITA ET AL) 24. August 1976 (1976-08-24) -----	1,6-11, 13,15
Y	Spalten 2-3, Synthesebeispiel 2 Spalte 7; Ansprüche; Beispiel 1; Tabellen I,II,III -----	1-15
X	US 5 741 919 A (O'LENICK, JR. ET AL) 21. April 1998 (1998-04-21) -----	1,6
Y	Spalte 2, letzter Absatz; Ansprüche 1,2,4; Beispiele -----	1-15
X	EP 1 290 999 A (BASF AKTIENGESellschaft) 12. März 2003 (2003-03-12) -----	1,6-11, 13,15
Y	Seiten 40-42; Beispiele 1,4,6-9 -----	1-15
X	EP 1 216 685 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER COMPANIES, INC) 26. Juni 2002 (2002-06-26) -----	1,6, 8-11,13, 15
Y	Seiten 14-19; Beispiele 1,6-9 Ansprüche 14,25 -----	1-15
X	WO 03/028690 A (BEIERSDORF AG) 10. April 2003 (2003-04-10) -----	1,6-11, 13,15
Y	Seiten 139-140; Beispiele 93,94,96 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4290337	A	22-09-1981	KEINE	
US 4113635	A	12-09-1978	JP 1023986 C JP 48067141 A JP 54000866 B	28-11-1980 13-09-1973 17-01-1979
US 4332702	A	01-06-1982	KEINE	
EP 0179416	A	30-04-1986	AU 4886985 A CA 1259263 A1 EP 0179416 A2 JP 1933454 C JP 6062382 B JP 61100513 A ZA 8508042 A	01-05-1986 12-09-1989 30-04-1986 26-05-1995 17-08-1994 19-05-1986 28-05-1986
WO 9962468	A	09-12-1999	WO 9962468 A1 AU 8139598 A BR 9815885 A EP 1087745 A1 JP 2000515562 T	09-12-1999 20-12-1999 20-02-2001 04-04-2001 21-11-2000
EP 0163806	A	11-12-1985	DE 3579369 D1 EP 0163806 A1 JP 60239440 A	04-10-1990 11-12-1985 28-11-1985
US 3976789	A	24-08-1976	KEINE	
US 5741919	A	21-04-1998	US 5646321 A US 5741916 A US 5736571 A US 5760260 A US 5770751 A US 5917070 A US 5741915 A US 5780643 A US 5817846 A US 5834516 A US 5834517 A US 5786388 A	08-07-1997 21-04-1998 07-04-1998 02-06-1998 23-06-1998 29-06-1999 21-04-1998 14-07-1998 06-10-1998 10-11-1998 10-11-1998 28-07-1998
EP 1290999	A	12-03-2003	DE 10143960 A1 CN 1406574 A EP 1290999 A2 JP 2003095851 A US 2003118621 A1	27-03-2003 02-04-2003 12-03-2003 03-04-2003 26-06-2003
EP 1216685	A	26-06-2002	US 2002035046 A1 AU 9735901 A CA 2365818 A1 CN 1366874 A EP 1216685 A2 JP 2002322045 A	21-03-2002 27-06-2002 21-06-2002 04-09-2002 26-06-2002 08-11-2002
WO 03028690	A	10-04-2003	DE 10148314 A1 DE 10148301 A1 DE 10148302 A1 DE 10148313 A1	10-04-2003 17-04-2003 17-04-2003 10-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03028690 A		DE 10150619 A1	24-04-2003
		DE 10155960 A1	22-05-2003
		WO 03028690 A1	10-04-2003
		EP 1434562 A1	07-07-2004
		JP 2005508919 T	07-04-2005
		US 2004258721 A1	23-12-2004
